

明 細 書

シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法

技術分野

本発明は、シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法に関する。

5 背景技術

従来、シリコン単結晶の製造には、いわゆるチョクラルスキー法（CZ法）と呼ばれる方法が広く採用されている。このCZ法は、石英ガラスで製造したルツボ内でシリコン多結晶を熔融し、このシリコン融液にシリコン単結晶の種結晶を浸漬し、ルツボを回転させながら種結晶を徐々に引上げ、シリコン単結晶を種結晶を核として成長させる方法である。前記CZ法で製造される単結晶は、高純度であるとともにシリコンウェーハを歩留まりよく製造できることが必要で、その製造に使用される石英ガラスルツボとしては泡を含まない透明な内層と泡を含み不透明な外層からなる二層構造の石英ガラスルツボが一般的に用いられている。

近年、シリコン単結晶の大口径化に伴い、単結晶の引上げ作業が長時間化し1400℃以上のシリコン融液に長時間接触するようになり、その内表面がシリコン融液と反応し、内表面の浅い層に結晶化が起こり、褐色のクリストバライトがリング状（以下ブラウンリングという）に現れることが起こる。前記ブラウンリング内はクリストバライト層がないか又はあっても大変薄い層であるが、操業時間の経過とともにブラウンリングはその面積を拡大し、互いに融合しながら成長を続け、遂にはその中心部が浸食され、不規則なガラ

ス溶出面となる。このガラス溶出面が出現すると、シリコン単結晶に転位が起こり易くなり、単結晶引上げの歩留まりに支障をきたすことになる。特に、200mm以上の大口径のウェーハを製造するシリコン単結晶を成長させるにはCZ法の操業を100時間を超えて行う必要があり、前記ガラス溶出面の出現が顕著となる。

- 5 上記ブラウンリングは、ガラス表面の微細な傷や原料粉の溶け残りである結晶質残留部分、ガラス構造の欠陥などを核として発生すると考えられており、その数を減らすには、ガラスの表面状態を良好に保ったり、結晶質残留成分をなくするために熔融時間を高温、長時間化したり、或いは特許第2811290号、特許第2933404号に示すように内表面を形成する原料粉として非晶質である合成粉を使用することが行われている。前記
- 10 非晶質である合成粉からなる合成石英ガラスは、不純物の含有量が極めて少なく、シリコン単結晶の引上げに伴うルツボ内表面の肌荒れやブラウンリングの発生を少なくできる利点がある。しかしながら、透明な内層を合成石英ガラスで構成し、外層を天然石英ガラスからなる不透明な石英ガラスで構成した場合、透明と不透明の違いや合成と天然との違いなど透明な内層と外層との物性が大きく異なることから、両者の境界において歪みが生
- 15 じ、特にヒーターによる熱負荷が高くシリコン融液との接触時間の長いルツボの湾曲部では、変形や透明な内層の剥離といった不具合が生じることがあった。また、透明な内層が合成石英ガラスからなるルツボは、天然石英ガラスからなるルツボと比較してポリシリコンを熔融した際、その融液表面が振動し易い欠点もあった。この振動は特に種付けからシヨルダー形成時、単結晶ボディ部前半の初期の引上げ工程に多く見られ、種付け作業に時
- 20 間を要したり、結晶が乱れ、溶かし直し、いわゆるメルトバックを引き起こしたりして生産性を低下させる場合があった。そこで、特開2001-348294号公報にみるように合成石英ガラスからなる透明内層と天然石英ガラスからなる不透明なバルク層の間に合

成石英ガラスの不透明な中間層を持つ多層構造のルツボが提案されたが、多層構造のルツボは高価な合成石英粉を多量に使用することから石英ガラスルツボの価格を高いものにする欠点があった。

上記欠点を解消すべく本発明者は鋭意研究を続けた結果、単結晶引き上げの歩留まりが石

- 5 英ガラスルツボの湾曲部内表面に、シリコン融液表面の振動が直胴部の内表面に深く関係すること、そして、シリコン単結晶引き上げに用いる石英ガラスルツボにおいて少なくとも湾曲部付近の内表面を合成石英ガラスからなる透明層とすることで、シリコン単結晶引き上げの高歩留まりが実現できること、また、合成石英ガラスからなる透明層と天然石英ガラスからなる不透明外層の間に天然石英ガラスからなる透明層を存在させることで変形や内
- 10 層の剥離といった問題が解決できること、更に直胴部の内表面を天然石英ガラスで構成し、または非常に薄い合成石英ガラス層とすることでシリコン融液表面の振動の発生を抑えることができることがわかった。

- その一方、CZ法においてルツボ内表面に発生するブラウンリングの発生数を減らすと、結晶の引き上げ時にシリコン融液面が振動し易くなり、作業性が悪化する問題があっ
- 15 た。その解決として、シリコン融液の初期湯面位置から単結晶引き上げ後の残湯位置までの石英ガラスルツボの内表面に沿って測定した長さMに対し単結晶引き上げの初期湯面位置から0.3Mの範囲に発生するブラウンリングの数と引き上げ後の残湯位置から0.3Mまでの範囲のブラウンリングの数の比を特定範囲以上とすると融液表面の振動がなくなり、単結晶引き上げの歩留まりが高くなることがわかった。

- 20 したがって、本発明は、融液表面の振動の発生を抑え、かつ、長時間の操業においてもルツボ内表面において肌荒れ面の発生率が低く、安定にシリコンシリコン単結晶を引き上げることができるシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボを提供することを目的とす

る。

また、本発明は、上記優れた特性を有するシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボを低価格で製造できる方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- 5 本発明は、第一に、天然シリカ粉を熔融して形成した不透明な外層と、その内側に形成した透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、前記透明層が天然石英ガラスからなる厚さ0.4～5.0mmの層であり、かつ石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、ルツボ内表面に沿って上端面までの距離Lに対し少なくとも0.15～0.55Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層が形成されたシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボに係る。

- 本発明は、第二に、天然石英ガラスからなる不透明な外層、その内側に形成された透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、シリコン融液の初期湯面位置から単結晶引上げ後の残湯位置までの石英ガラスルツボの内表面に沿って測定した長さMに対し初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積(cm^2)当りの個数が、残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの15個数の1.8倍以上であるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボに係る。

本発明は、第三に、上記シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法に係る。

- 本発明の第一の石英ガラスルツボは、上述のように天然石英ガラスからなる不透明な外層の内側に天然石英ガラスからなる透明層を設け、その透明層の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離(L)に対して少なくとも0.15～0.55Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成し合成石英ガラスからなる透明層と天然石英ガ

ラスからなる不透明な外層との境界における歪みを緩衝し、変形や透明層の剥離のない石英ガラスルツボである。前記天然石英ガラスからなる透明層の厚さは0.4～5.

0 mm、好ましくは0.7～4.0 mmの範囲がよい。天然石英ガラスからなる透明層の厚さが前記範囲にあることで、緩衝部分としての働きが最適化される。また、ルツボ内表

5 面の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離(L)に対して0.6～1.

0 Lの範囲には合成石英ガラスからなる透明層が形成されていない、または形成されていても厚さ0.2 mm以下とする。前記範囲の内表面に合成石英ガラスでなく、天然石英ガラスからなる透明層を形成することでシリコン融液の振動を抑えることができる。さらに、合成石英ガラスからなる透明層が形成されていてもその厚さが0.2 mm以下であれ

1 0 ば、ポリシリコンを融液にし(メルトダウン)、引き上げを開始するまでに合成石英ガラスからなる透明層が溶損し、天然石英ガラス層が露出しシリコン融液の振動を抑えることができる。この場合、合成石英ガラスからなる透明層が形成されていない場合と比べ、メルトダウン時にシリコン融液に溶け込む天然石英ガラスの量が少ないため、シリコン融液への不純物の溶け込みを少なくできる。

1 5 ところで、シリコン単結晶引き上げの歩留まりは、単結晶の有転移化により左右されるが、その殆どが引き上げ工程後半、即ちシリコン融液との接触時間が長く、またヒーターからの熱負荷も大きい、石英ガラスルツボの湾曲部から底部付近(ルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離Lに対する少なくとも0.15～0.55 Lの範囲)に起こる内表面の肌荒れや内層の剥離に起因する。そこで、前記範囲の内表面を

2 0 合成石英ガラスからなる透明層とすることで肌荒れや内層の剥離を著しく低下できる。

更に合成石英粉の使用量も少なくでき、石英ガラスルツボの製造コストを低くでき

る。前記合成石英ガラスからなる透明層の厚さは0.2～1.5 mmの範囲がよく、その

厚さが0.2mm未満では肌荒れや内層の剥離を抑制する効果が少なく、1.5mmを超えた層を形成しても肌荒れや内層の剥離を抑制する効果に変化がなく、むしろ石英ガラスルツボの製造コストを高いものに好ましくない。

上記第一の本発明の石英ガラスルツボにおいて、高温使用時の変形を防ぐため天然石英

- 5 ガラスからなる不透明な外層のOH基濃度を低くするのが望ましい。この不透明な外層中のOH基濃度は、平均OH基濃度 C_c で20～60ppmとするのがよい。その一方、合成石英ガラスからなる透明層中のOH基濃度はシリコン融液との塗れ性を良くするため平均OH基濃度 C_A で100～300ppmと高くするのがよい。しかし、不透明な外層に比べて内層のOH基濃度が高い場合、外層から内層へと切り替わる境界において急激な赤
- 10 外線吸収が起こることで負荷がかかり変形や剥離などの発生頻度が更に上昇する。そのためこの本発明の石英ガラスルツボにあっては、外層と透明層との間に設けられた天然石英ガラスからなる透明内層のOH基濃度を前記外層と透明層の中間値の平均OH基濃度 C_B で60～150ppmとし、かつ $C_A > C_B > C_c$ とすることで変形や内層の剥離などの発生頻度を低減できる。前記透明層の平均OH基濃度 C_A を200mm以上の高濃度にす
- 15 るには、特開2001-348240号公報に記載するように水蒸気をルツボ内部に導入する方法等を採用するのがよい。

本発明の第二の石英ガラスルツボは、上述のとおり天然石英ガラスからなる不透明な外層と、その内側に形成した透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、シリコン融液の初期湯面位置から単結晶引上げ後の残湯位置までの石英ガラスルツボの内表面に沿って測定

20 した長さMに対し初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積(cm^2)当りの個数が、残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の1.8倍以上、好ましくは2.5倍以上であるシリコン単結晶引上げ用石英ガラ

スルツボである。前記ブラウンリングとは、前述のとおりクリストバライトの褐色のリングで、その発生初期には第4図(a)に示すようにクリストバライト層がないか又はあっても大変薄い層である。このブラウンリングは単結晶引上げの作業時間の経過、即ちルツボがシリコン融液と接触する時間が増大するとその面積を増し、第4図(b)のように結晶化組織が現れる。さらに単結晶の引上げを続け、シリコン融液とルツボとの反応が進むと第4図(c)にみるように褐色に囲まれた部分が次第に侵食され荒れたガラス溶出面(非晶質)となる。第4図において、17はルツボ内表面、18はブラウンリング、19は結晶化組織、20はガラス溶出面である。前記ガラス溶出面ができると、シリコン単結晶に転位が生じ易くなり、単結晶化率が低下する。

- 10 上記ブラウンリングの個数は、ルツボ円周方向において幅10cmの任意の3点において観測されるブラウンリングの数をカウントし、測定面積で割って算出した単位面積(cm^2)当りの個数である。ルツボのシリコン融液との接触時間が長く、ブラウンリングが成長し易い残湯付近においてはブラウンリングが融合する場合があるが、この場合同測定範囲内に観測される単独のブラウンリングの平均径から1個当たりの面積を計算し、
- 15 融合部分の面積を前記1個当たりの面積で割った値を融合部分のブラウンリングの個数とする。

CZ法で用いられる石英ガラスるつぼにおいて、CZ法中でのシリコン融液表面の振動は、融液表面の位置が初期湯面位置から0.3Mまでの範囲において特に多く発生するが、その範囲だけのブラウンリングの数を増やすことで前記シリコン融液表面の振動を抑

20 えることができる。また、前記範囲は、シリコン融液との接触時間が短いため、ブラウンリングの径は小さく、第4図aに示すような状態であり、ガラス溶出面は発生せず、ブラウンリングの数を増やしても、単結晶引上げ歩留まりに影響を及ぼすことがない。

一方、シリコン単結晶の転位は、その殆どが残湯位置上 0.3 M の範囲において発生するが、この範囲はシリコン融液との接触時間が長いことからブラウンリングが成長し第 4 図 (c) に示すガラス溶出面が発生しやすい。そこで、この範囲のブラウンリングの数を減らすことでガラス溶出面の発生を抑えることができ、単結晶引き上げの歩留まりを向上できる。また、この範囲のブラウンリングの数を減らしても、シリコン融液の振動に影響することがない。

CZ 法においては、同じルツボを使用しても単結晶の引き上げの条件によって、ブラウンリングの個数に多少の違いが見られるが、ブラウンリングの個数がシリコン融液の初期湯面位置から単結晶引き上げ後の残湯位置までのルツボの内表面に沿って測定した長さ M に
10 対し初期湯面位置から 0.3 M の範囲までに観測される単位面積 (cm^2) 当りの個数が残湯位置上 0.3 M までの範囲に観測される個数に対し 1.8 倍以上、好ましくは 2.5 倍以上とする。これによりシリコン融液表面の振動が抑制でき、シリコン単結晶引き上げの歩留まりを高くできる。特に初期湯面位置から 0.3 M の範囲までに観測されるブラウン
15 リングの個数が 2.0 ~ 5.0 個 / cm^2 であると、シリコン融液表面の振動を確実に抑
20 制することができる。また、残湯位置上 0.3 M までの範囲までに観測されるブラウン
リングの個数が 0.02 ~ 0.9 個 / cm^2 以下であるとシリコン単結晶の歩留まりが高水
準となる。さらに、シリコン単結晶引き上げ工程の前半において、トラブルで単結晶に転位
が生じた場合、結晶を溶かし直して引き上げをやり直す、いわゆるメルトバックを行うこと
があるが、このメルトバックを行ったり、または 1 個のルツボから数本の単結晶を引き上
げるマルチ引き上げを行うと、ブラウンリングの数は増え、ブラウンリング同士の融合が進
み、個数の計算が困難となる。メルトバックを行わずに引き上げを行った場合、またはマル
チ引き上げの 1 本目を引き上げた後の状態において、ブラウンリングの個数が上記の範囲内

であるルツボを使用すれば、メルトバックを行った場合でも、或はマルチ引上げを行った場合でも、前記範囲外のルツボと比較し良好な引上げが達成できることから、個数の計算はメルトバックを行わず1本の単結晶を引き上げた後ルツボ内表面について行うものとする。

5 図面の簡単な説明

第1図は、第一の本発明の石英ガラスルツボの概略断面図である。第2図は、第二の本発明の石英ガラスルツボの概略断面図である。第3図は、前記石英ガラスルツボを製造する装置の概略図である。第4図は、CZ法中に起こるブラウンリングの発生を示す石英ガラスルツボの内表面の部分平面図である。

10 発明を実施するための最良な形態

本発明をより詳細に説明するために添付図面に従ってこれを説明する。

第1、2図において、1は石英ガラスルツボ、2はルツボの底部、3は直胴部、4は天然石英ガラスからなる不透明な外層、5は天然石英ガラスからなる透明層、6は合成石英ガラスからなる透明層、7は湾曲部である。本発明の第一の石英ガラスルツボは、第1図

15 にみるように天然シリカ粉を溶融して形成した不透明な外層と、その内側に形成した天然石英ガラスからなる厚さ0.4～5.0mmの透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、ルツボ内表面に沿って上端面までの距離Lに対し少なくとも0.15～0.55Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成した石英ガラスルツボである。また、本発明の第二の石英ガラスルツボは、第2図

20 に示すように天然石英ガラスからなる不透明層とその内側に石英ガラスからなる透明層を

有し、その初期湯面位置から 0.3 M の範囲の内表面が天然石英ガラスまたは天然合成混合石英ガラスからなる透明層、残湯位置上 0.3 M までの範囲の内表面が合成石英ガラスからなる透明層、それ以外の範囲の内表面は天然、天然合成混合、合成のいずれからなる透明層で形成した石英ガラスルツボである。前記第一及び第二の石英ガラスルツボは、第 5 3 図の装置を用いて製造される。すなわち、天然シリカ粉を回転する型 8 に導入し、ルツボ形状に成形したのち、その中にアーク電極 14 を挿入し、ルツボ状成形体の開口部を板状の蓋体 11 で覆い、アーク電極 14 により該ルツボ状成形体の内部キャビティを高温ガス雰囲気 16 にして少なくとも部分的に熔融ガラス化して不透明なルツボ基体を形成し、続いて合成シリカ粉をシリカ粉供給手段 15 から高温雰囲気 16 に供給し、熔融ガラス化して合成石英ガラスからなる透明層 6 をルツボ内表面に形成する、または不透明なルツボ基体の形成後もしくは形成中にシリカ粉供給手段 10 から流量規制バルブ 12 で供給量を調節しながら高純度の天然シリカ粉または天然合成混合シリカを高温雰囲気 16 に供給し、熔融ガラス化して天然石英ガラスまたは天然合成混合石英ガラスからなる透明層 5 を少なくとも初期湯面位置から 0.3 M の範囲までに形成し、さらに合成シリカ粉をシリカ粉供給手段 15 から高温雰囲気 16 に供給し、熔融ガラス化して合成石英ガラスからなる透明層 6 をルツボ内表面の初期湯面位置から 0.3 M の範囲を除き少なくとも残湯位置上 0.3 M の範囲に形成する方法である。特に、前記第二の石英ガラスルツボの製造方法にあっては、ルツボの内層全体を合成石英ガラスで構成し、そのルツボの初期湯面位置から 0.3 M の範囲の内表面をエッチング処理またはサンドブラスト加工処理することで微細な傷をつけ、ブラウンリングの数を増やし、初期湯面位置から 0.3 M までの範囲のブラウンリングの個数と残湯位置上 0.3 M までのブラウンリングの個数の比を 1.8 倍以上、好ましくは 2.5 倍以上に調製する方法でも製造できる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

- 5 第3図に示す装置を用い、回転する型8内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入し、遠心力によりルツボ状成形体9に形成し、その内にアーク電極14を挿入し、開口部を板状の蓋体11で覆い、アーク電極14により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気とし、熔融ガラス化し、冷却して厚さ8～10mmの不透明外層4を作成した。次いで型8を回転させながらアーク電極14で不透明外層4の内部キャビティーを高温雰囲気16にし
- 10 たのち、シリカ粉供給ノズル15から天然シリカ粉を100g/minで供給し、不透明外層4の内表面に厚さ0.9～2mmの天然石英ガラスからなる透明層5を融合一体化した。次にシリカ粉供給ノズル15から合成シリカ粉を100g/minで供給し、前記透明層の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離(L)に対して0.55まで合成石英ガラスからなる透明層6を厚さ0.5～1.2mmに、また、0.55～0.
- 15 6Lに厚さ0.2～0.5mmに、さらに、0.6～1.0Lに厚さ0.1～0.2mmに融合一体化した。得られた石英ガラスルツボの直径は24インチで、天然石英ガラスからなる不透明外層4の平均OH基濃度 C_c は40ppm、天然石英ガラスからなる透明層5の平均OH基濃度 C_b は110ppm、合成石英ガラスからなる透明層6の平均OH基濃度 C_a は220ppmであった。この石英ガラスルツボに多結晶シリコンを充填、熔融
- 20 してCZ法で単結晶の引上げを $N=5$ で行ったところ、いずれにおいてもシリコン融液の振動は見られず、また得られたシリコン単結晶の単結晶化率の平均は92%と高い歩留まりを示した。

実施例 2 ～ 5

実施例 1 において、石英ガラスルツボ内表面に形成する天然石英ガラスからなる透明層 5 及び合成石英ガラスからなる透明層 6 をそれぞれ第 1 表に示す厚さに融合一体化して 2 4 インチの石英ガラスルツボを製造した。製造された石英ガラスルツボの各層の平均 5 OH 基濃度は第 1 表のとおりであった。この石英ガラスルツボを用いて実施例 1 と同様に シリコン単結晶の引上げを行った。その結果を、第 1 表に示す。

第 1 表

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
合成透明層	厚さ	0~0.55L : 1~3mm 0.55~0.6L : 0.2~1mm 0.6~1L : 0.1~0.2mm	0~0.1L : 0mm 0.1~0.15L : 0~0.3mm 0.15~0.55L : 0.3~1.2mm 0.55~0.6L : 0.2~0.4mm 0.6~1L : 0.1~0.2mm	0~0.55L : 0.3~0.8mm 0.55~0.6L : 0~0.3mm 0.6~1L : 0mm	0~0.55L : 0.3~0.8mm 0.55~0.6L : 0~0.3mm 0.6~1L : 0mm
	OH基	220ppm	220ppm	150ppm	150ppm
	厚さ	0.7~1mm	0.9~2mm	1~3mm	1~3mm
天然透明内層	OH基	110ppm	110ppm	80ppm	80ppm
	厚さ	8~10mm	8~10mm	8~10mm	8~10mm
天然不透明外層	厚さ	8~10mm	8~10mm	8~10mm	8~10mm
	OH基	40ppm	40ppm	40ppm	100ppm
引上げ個数		5	5	5	5
ルツボ製造コスト		△	◎	◎	◎
湯面振動		○	◎	◎	◎
平均単結晶化率		93 %	91 %	92 %	90 %
備 考		成績は問題ないが 実施例 1 に比べて コスト高	底部に合成透明 層がなくとも歩留 まりは良好	問題なし	成績は問題なかったが、 若干変形気味で不安有 り

比較例 1 ～ 3

実施例 1 において、石英ガラスルツボ内表面に形成する天然石英ガラスからなる透明層 5 及び合成石英ガラスからなる透明層 6 をそれぞれ第 2 表に示す厚さに融合一体化して 2.4 インチの石英ガラスルツボを製造した。製造された石英ガラスルツボの各層の平均 OH 基濃度は第 2 表のとおりであった。この石英ガラスルツボを用いて実施例 1 と同様にシリコン単結晶の引上げを行った。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
合成透明層	厚さ	なし	1~3mm	0~0.55L : 0.9~0.3mm 0.55~0.6L : 0.2~0.9mm 0.6~1L : 0.1~0.2mm
	OH基	—	220ppm	220ppm
天然透明内層	厚さ	1~3mm	なし	なし
	OH基	110ppm	—	—
天然不透明外層	厚さ	8~10mm	8~10mm	8~10mm
	OH基	40ppm	40ppm	40ppm
引上げ個数		5	5	5
ルツボ製造コスト		◎	×	△
湯面振動		◎	×	○
平均単結晶化率		30 %	75 %	45 %
備 考		結晶ポディ部途中で乱れ多発。ルツボ内表面の荒れが酷い	湯面振動により溶かし直し多発、湾曲部において、透明層と天然不透明層の間にクラック発生	直胴部にて不透明層が露出し引上げ中止ロットもあり、湾曲部において比較例2と同様のクラックが発生

実施例 6

第 3 図に示す装置を用い、回転する型 8 内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入し、遠心力により石英ガラスルツボ状成形体 9 に形成し、その内にアーク電極 1 4 を挿入し、開口部を板状の蓋体 1 1 で覆い、アーク電極 1 4 により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気とし、熔融ガラス化して不透明石英ガラス外層 4 を作成するとともに、シリカ粉供給手段 1 0 から天然シリカ粉を 100 g/min で供給し、不透明石英ガラス外層 4 の内表面に天然石英ガラスからなる透明層 5 を融合一体化した。次にシリカ粉供給手段 1 5 から合成シリカ粉を 100 g/min で供給し、シリコン単結晶引上げの使用後において、シリコン融液の初期湯面位置から単結晶引上げ後の残湯位置までの石英ガラスルツボの内表面に沿って測定した長さ M に対し初期湯面位置から $0.5 \sim 1.0\text{ M}$ の範囲の内側に、合成石英ガラスからなる透明層 6 を融合一体化し、外径が 2.2 インチの石英ガラスルツボを製造した。この石英ガラスルツボを用いて CZ 法でシリコン単結晶の引上げを行った。シリコン単結晶の引上げ結果およびルツボ内表面におけるブラウンリングの個数の測定結果を第 3 表に示す。

1 5 実施例 7

第 3 図に示す装置を用い、回転する型 8 内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入し、遠心力によりルツボ状成形体 8 に形成し、その内にアーク電極 1 4 を挿入し、開口部を板状の蓋体 1 1 で覆い、アーク電極 1 4 により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気とし、熔融ガラス化して不透明外層 4 を形成すると共に、シリカ粉供給手段 1 5 から合成シリカ粉を 100 g/min で供給し、不透明外層 4 の内表面全体に合成石英ガラスからなる透明層を融合一体化した。次にシリカ粉供給手段 1 0 から天然シリカ粉を 100 g/min で供給し、シリコン単結晶引上げの使用後において、シリコン融液の初期湯面位置

から単結晶引上げ後の残湯位置までの石英ガラスルツボの内表面に沿って測定した長さM
に対し初期湯面位置から0.4 Mの範囲の内側に天然石英ガラスからなる透明層を融合
一体化し、外径が22インチの石英ガラスルツボを製造した。この石英ガラスルツボを用
いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。シリコン単結晶の引上げ結果およびルツ

5 ボ内表面におけるブラウンリングの個数の測定結果を第3表に示す。

実施例8

第3図に示す装置を用い、回転する型8内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入
し、遠心力によりルツボ状成形体9に形成し、その内にアーク電極14を挿入し、開口部
を板状の蓋体11で覆い、アーク電極14により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気と
10 し、熔融ガラス化して不透明外層4を形成すると共に、シリカ粉供給手段15から合成シ
リカ粉を100 g/minで供給し、不透明外層4の内表面全体に合成石英ガラスからな
る透明層を融合一体化し、外径が22インチの石英ガラスルツボを製造した。さらに、前
記ルツボの直胴部3上部であってシリコン融液の初期湯面位置から0.35 Mの範囲を通
常のHF洗浄に加え、50%のHFで30分間のエッチング処理を行った。この石英ガラ
15 スルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。シリコン単結晶の引上げ結
果およびルツボ内表面におけるブラウンリングの個数の測定結果を第3表に示す。

比較例4

第3図に示す装置を用い、回転する型8内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入
し、遠心力によりルツボ状成形体9に形成し、その内にアーク電極14を挿入し、開口部
20 を板状の蓋体11で覆い、アーク電極14により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気と
し、熔融ガラス化して不透明外層4を形成すると共に、シリカ粉供給手段15から合成シ
リカ粉を100 g/minで供給し、不透明外層4の内表面全体に合成石英ガラスからな

る透明層を融合一体化し、外径が22インチの石英ガラスルツボを製造した。この石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。シリコン単結晶の引上げ結果およびルツボ内表面におけるブラウンリングの個数の測定結果を第3表に示す。

比較例5

- 5 第3図に示す装置を用い、回転する型8内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入し、遠心力によりルツボ状成形体9に形成し、その内にアーク電極14を挿入し、開口部を板状の蓋体11で覆い、アーク電極14により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気とし、熔融ガラス化して不透明外層を形成すると共に、シリカ粉供給手段10から天然シリカ粉を100g/minで供給し、不透明外層4の内表面全体に天然石英ガラスからなる
- 10 透明層を融合一体化し、外径が22インチの石英ガラスルツボを製造した。この石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。シリコン単結晶の引上げ結果およびルツボ内表面におけるブラウンリングの個数の測定結果を第3表に示す。

第3表

	個数	融液振動	平均単結晶化率	初期湯面位置下 0.3M の範囲のブラウンリングの個数 A	残湯位置上 0.3M の範囲のブラウンリングの個数 B	A/B
実施例 6	5	なし	93 %	2.22	0.62	3.6
実施例 7	5	なし	89 %	2.03	0.91	2.2
実施例 8	5	微振動あるが 操業上問題なし	92 %	1.64	0.64	2.6
比較例 4	5	振動で時間ロス大	79 %	0.52	0.66	0.8
比較例 5	5	なし	48 %	2.33	2.42	1.0

第 3 表に示された結果から明らかなように、本発明の第二の石英ガラスルツボはシリコン融液の振動がなく、もしあったとしても操業上問題がないレベルで、良好な単結晶化率であった。これに対し、比較例 4 に示す従来の石英ガラスルツボは、シリコン融液の振動により種付けやショルダー形成時に乱れが多発したため、メルトバックによる時間ロスが大きく、操業時間が長くなった。その結果、前記従来の石英ガラスルツボは、ブラウンリングの個数は少ないものの面積が大きくなり、ガラス溶出面の発生割合も増えたため、単結晶化率が低くなった。さらに、比較例 5 に示す天然石英ガラスからなる透明層を有すルツボは、シリコン融液の振動は起こらなかったが、残湯付近のブラウンリングの個数が多く、ガラス溶出面がかなりの割合で発生し、きわめて低い単結晶化率であった。

10 産業上の利用分野

以上のように本発明の石英ガラスルツボは、シリコン融液表面に振動がなく、肌荒れ、

内層の剥離がなく、かつ長時間の使用においても内表面の肌荒れや内層の剥離がなく、長時間安定してシリコン単結晶を引き上げることができ、シリコン単結晶引上げ用石英ガラスツボとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. 天然シリカ粉を熔融して形成した不透明な外層と、その内側に形成した透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、前記透明層が厚さ0.4～5.0 mmの天然石英ガラスからなり、かつ石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、ルツボ内表面に沿って上端面までの距離Lに対し少なくとも0.15～0.55 Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。
2. 石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離Lに対し0.15～0.55 Lの範囲に厚さ0.2～1.5 mmの合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とする請求の範囲第1項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。
3. 石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離Lに対し0.6～1.0 Lの範囲の内表面が天然石英ガラスからなる透明層であることを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。
4. 石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離Lに対し0.6～1.0 Lの範囲の内表面に厚さ0.2 mm以下の合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。
5. 合成石英ガラスからなる透明層の平均OH基濃度 C_A が100～300 ppm、天然石英ガラスからなる透明層の平均OH基濃度 C_B が60～150 ppm、天然石英ガラスからなる不透明な外層の平均OH基濃度 C_C が20～60 ppmで、かつ $C_A > C_B >$

C。であることを特徴とする請求の範囲第1乃至4項のいずれか1項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

- 5 6. 請求の範囲第1項の石英ガラスルツボの製造において、回転する型に装着した石英ガラスルツボ基体の内部キャビティを高温雰囲気にし、部分的に熔融して不透明な外層を形成した後もしくは成形中に、外層の高温雰囲気内に天然シリカ粉を供給し、熔融ガラス化して不透明な外層の内表面全体に天然石英ガラスからなる透明層を形成し、続いて合成シリカ粉を供給し熔融ガラス化して前記天然石英ガラスからなる透明層を有する石英ガラスルツボの内表面の底部中心からルツボ内面に沿って上端面までの距離Lに対し
- 10 少なくとも0.15~0.55Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法。
7. 天然石英ガラスからなる不透明な外層と、その内側に形成した透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、シリコン融液の初期湯面位置から単結晶引上げ後の残湯位置までの石英ガラスルツボの内表面に沿って測定した長さMに対し初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積 (cm^2) 当りの個数が、残湯位置上
- 15 0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の1.8倍以上であることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。
8. 初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積 (cm^2) 当りの個数が、残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の2.5倍以上であることを特徴とする請求の範囲第7項記載のシリコン単結晶引上げ用
- 20 石英ガラスルツボ。
9. 天然石英ガラスからなる不透明な外層と、その内側に形成した透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、シリコン融液の初期湯面位置から単結晶引上げ後の残湯位置まで

の石英ガラススルツボの内表面に沿って測定した長さMに対し初期湯面位置から0.3Mの範囲の内表面が天然石英ガラスまたは天然合成混合石英ガラスからなる透明層が形成され、残湯位置上0.3Mまでの範囲の内表面が合成石英ガラスからなる透明層が形成され、かつ、初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積

5 (cm²) 当りの個数が、残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の1.8倍以上であることを特徴とする請求の範囲第7項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボ。

10. 初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積 (cm²) 当りの個数が、残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の

10 2. 5倍以上であることを特徴とする請求の範囲第9項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボ。

11. 天然石英ガラスからなる不透明な外層と、その内側に形成した透明層を有する石英ガラススルツボにおいて、初期湯面位置から0.3Mの範囲の内表面がエッチング処理又はサンドブラスト加工処理され、その範囲のシリコン単結晶引上げの使用後において観測

15 されるブラウンリングの単位面積 (cm²) 当りの個数が、前記エッチング処理又はサンドブラスト加工処理されない残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の1.8倍以上であることを特徴とする請求の範囲第7項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボ。

12. 初期湯面位置から0.3Mの範囲で観測されるブラウンリングの単位面積

20 (cm²) 当りの個数が、残湯位置上0.3Mまでの範囲で観測されるブラウンリングの個数の2.5倍以上であることを特徴とする請求の範囲第11項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボ。

1 3. 残湯位置上 0. 3 M までの範囲で観測されるブラウンリングの個数が 0. 0 2 ~

0. 9 個 / cm^2 であることを特徴とする請求の範囲第 7 乃至 1 2 項のいずれか 1 項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボ。

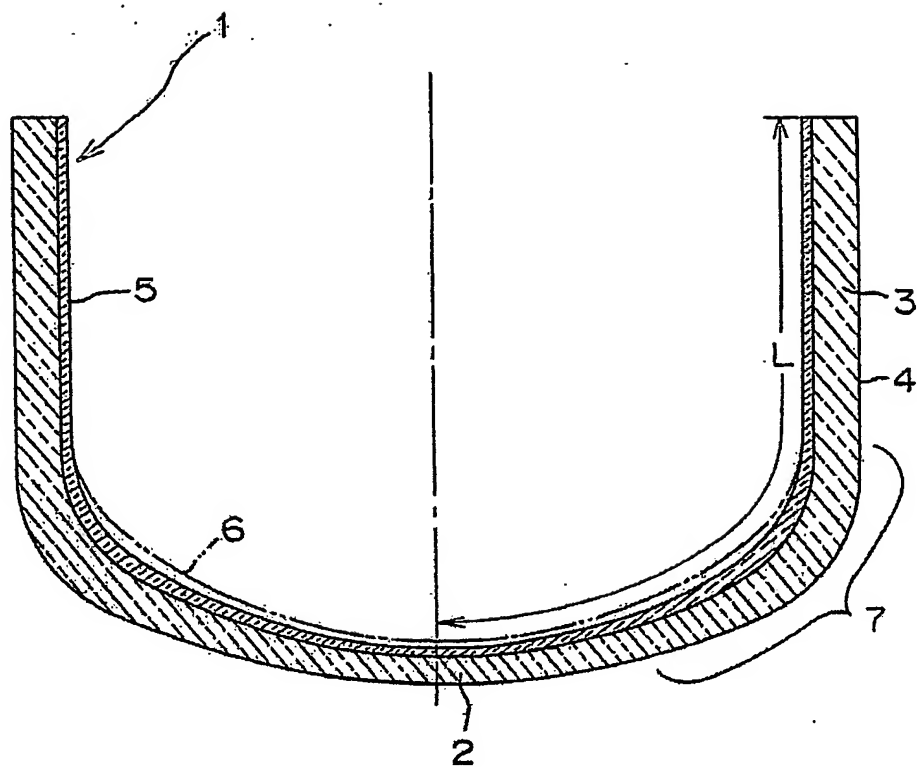
1 4. 初期湯面位置から 0. 3 M の範囲で観測されるブラウンリングの単位面積

5 (cm^2) 当りの個数が 2. 0 ~ 5. 0 個 / cm^2 であることを特徴とする請求の範囲第 7 乃至 1 2 項のいずれか 1 項記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボ。

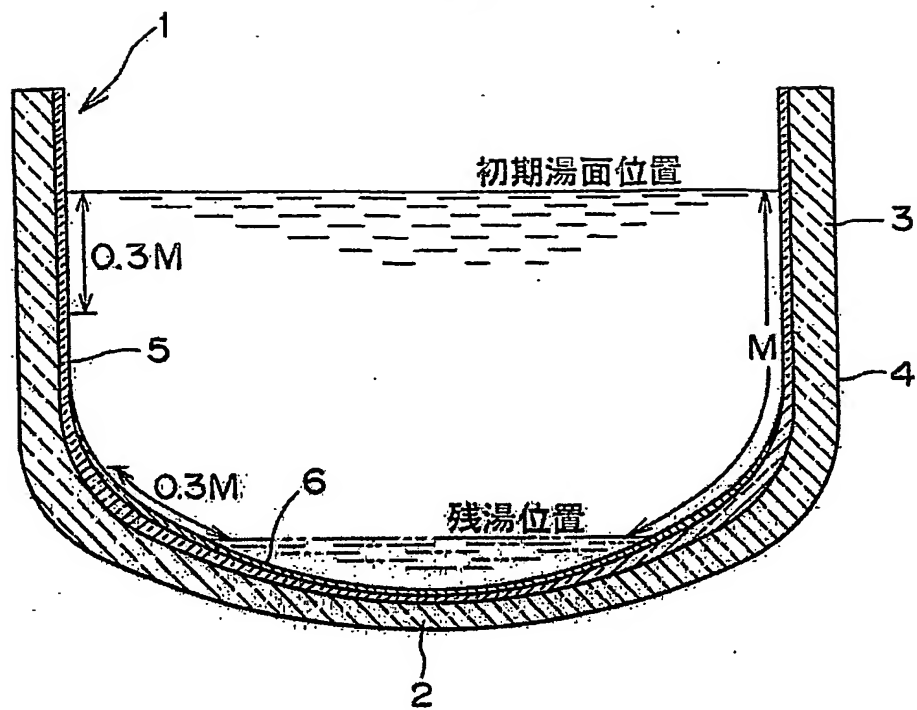
1 5. 請求の範囲第 7 項の石英ガラススルツボの製造において、回転する型に装着した石英ガラススルツボ基体の内部キャビティを高温雰囲気にし、部分的に熔融して不透明な外層を形成した後もしくは成形中に、外層の高温雰囲気内に天然シリカ粉または天然合

1 0 成混合シリカ粉を供給し、熔融ガラス化して天然石英ガラスまたは天然合成石英ガラスからなる透明層を初期湯面位置から 0. 3 M の範囲に形成し、続いて合成シリカ粉を供給し熔融ガラス化して残湯位置上 0. 3 M までの範囲の内表面に合成石英ガラスからなる透明層を形成することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラススルツボの製造方法。

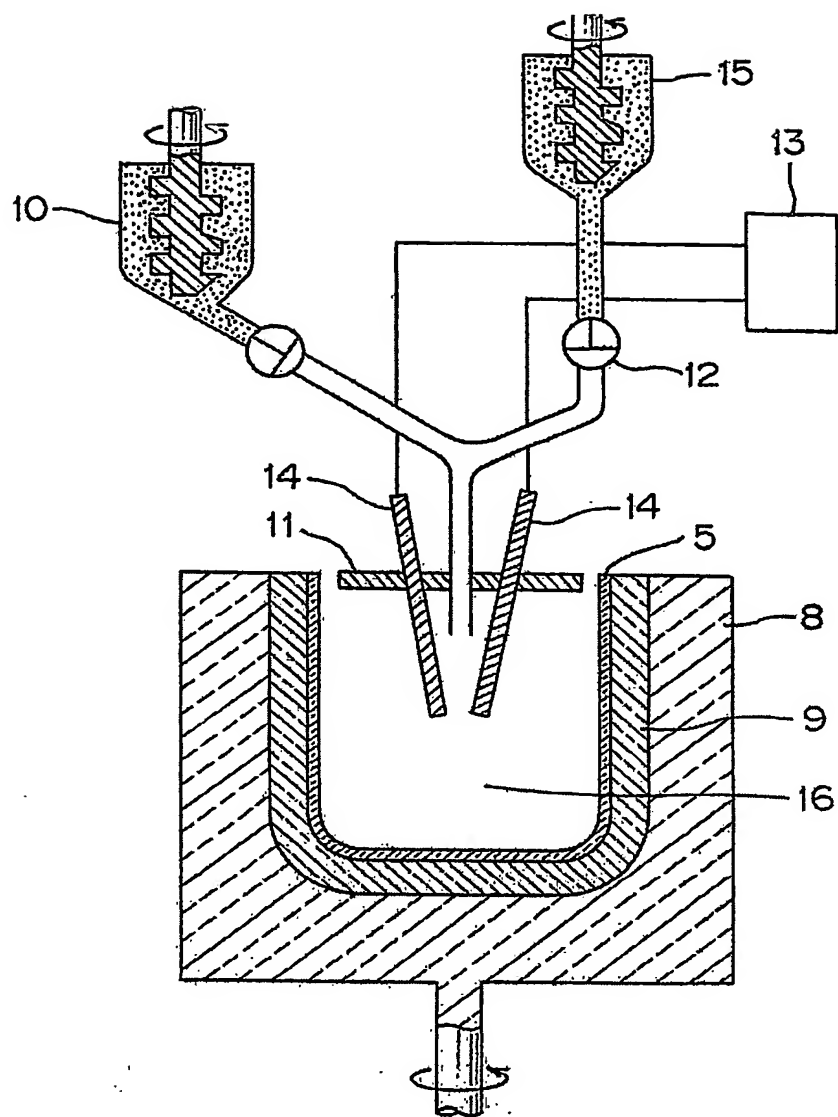
第 1 図



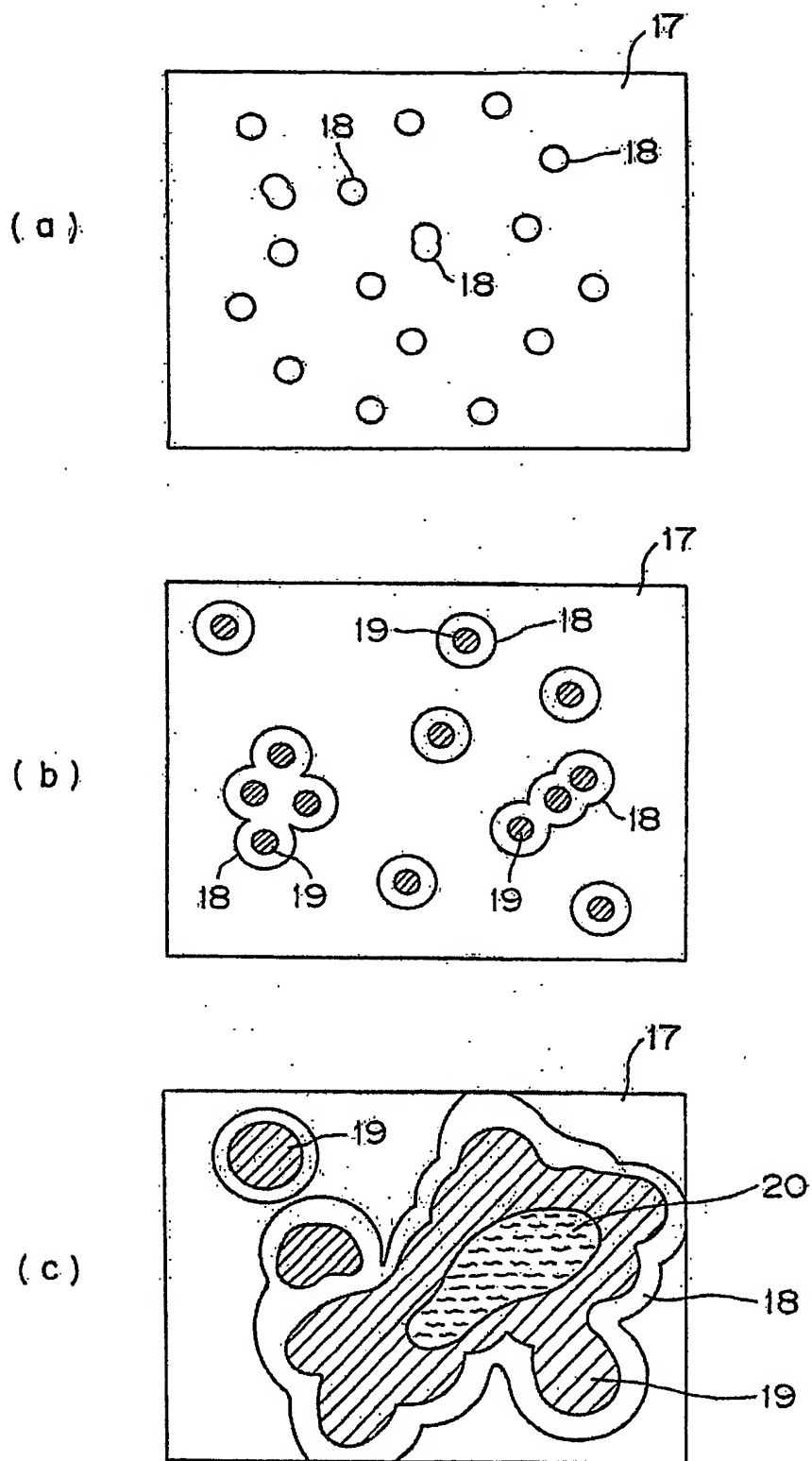
第 2 図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/06, C30B15/10, C03B19/04, C03B20/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B29/06, C30B15/10, C03B19/04, C03B20/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-95678 A (Heraeus Shin-Etsu America, Inc.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims 1, 2, 20; Par. Nos. [0012], [0020] to [0025]; Figs. 3, 6 & EP 1319736 A1 & US 2003/0106491 A1	1-4, 6 5, 7-15
Y	JP 2001-348240 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims 1 to 9 & WO 01/92169 A1 & US 2003/0074920 A1	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2004 (03.08.04)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-284596 A (Japan Super Quartz Kabushiki Kaisha), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims 1 to 3; table 2 (Family: none)	7-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30 B 29/06, C 30 B 15/10, C 03 B 19/04, C 03 B 20/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30 B 29/06, C 30 B 15/10, C 03 B 19/04, C 03 B 20/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-95678 A (ヘリーアス シンエツ アメリカ) 2003.04.03 請求項1, 2, 20, 【0012】, 【0020】 - 【0025】, 図3, 6 & EP 1319736 A1 & US 2003/0106491 A1	1-4, 6 5, 7-15
Y	JP 2001-348240 A (信越石英株式会社) 2001.12.18 請求項1-9 & WO 01/92169 A1 & US 2003/0074920 A1	5
Y	JP 2002-284596 A (ジャパンスーパーコート株式会社) 2002.10.03 請求項1-3, 表2 (ファミリーなし)	7-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行人若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.08.2004

国際調査報告の発送日

17.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4 G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416